

研究快讯

高温超导体 MgB_2 的电子结构研究*

谭明秋 陶向明

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2001 年 3 月 17 日收到)

用第一性原理能带理论计算了高温超导体 MgB_2 的电子结构. 计算得出的电子能带说明 MgB_2 是一种宽能带化合物, 价带主要由 Mg 和 B 原子 s 和 p 的杂化形成. 费米能级处的态密度 $N(E_F)$ 是 0.72 (states/eV). 根据这些结果, 初步推断出 MgB_2 的超导电性的微观机制不可能是电子-声子耦合的 BCS 模型, 而是有待于探索的新机制.

关键词: 高温超导体, 电子结构

PACC: 7120, 7420F, 7470E

1 引 言

最近日本学者在英国著名的学术刊物《自然》杂志上, 报道了在 MgB_2 合金体系中发现了转变温度高达 39K 的高温超导电性^[1], 引起了学术界的广泛关注. 中国科学院物理研究所的有关学者也在短时间内迅速地合成并从物理上表征了这一新的高温超导体. 对于这一新的重要的发现, 随之而来的一个问题是, 在这种超导体中, 引起超导电性的物理机制是传统超导体中的 BCS 机制, 还是在高温铜氧化物超导体中的电子之间强关联导致的新的超导配对机制? 按照传统的 BCS 理论, 在电子-声子耦合的框架下, 合适的电子态密度和相应的声子谱结构可以得到 T_c 为 30—40K 的超导体^[2]. 据报道, 新型高温超导体 MgB_2 的晶体结构是通常的六角密堆结构, 其空间群代码是 $19I$ (符号: $P6/mmm$). 由 X 射线及早期的结构分析^[3] 得出的晶格参数分别是: $a = 0.3086\text{nm}$, $c = 0.3524\text{nm}$. Mg 和 B 原子分别占据 $1a$ 和 $2d$ 位置, 每个固体物理学元胞含有一个形式结构单元 ($Z = 1$).

为了对 MgB_2 的超导电性的物理机制作一个初步判断, 为更进一步的理论研究提供有益的线索, 我们在这里用密度泛函理论和局域密度近似的第一性

原理的能带计算方法对其电子结构进行了研究, 发现 MgB_2 基本表现为金属型的能带结构, 费米面处的态密度为 0.72 (states/eV). 我们的计算结果基本上排除了 MgB_2 中 BCS 机制的可能性.

2 计算方法

我们在计算中采用全势能的线性蛋糕模子轨道 (full potential LMTO) 计算方法^[4]. 与通常原子球近似 LMTO-ASA 方法不同的是, 我们的 FP-LMTO 中采用了三个“尾巴”能量 E_k (分别为 -0.10 , -1.00 和 -2.50Ryd) 的结构矩阵, 增加了变分自由度, 具有很高的准确性. 采用不交叠的原子球和球间区, 在这两个区域内电荷密度分别由原子球内的径向方程的解以及 LMTO 轨道的富氏变换构造. 至于密度泛函计算中的交换关联能和关联势, 我们采用了 Vosko 等^[5] 用量子 Monte Carlo 方法确定的形式. 电荷与总能量的自洽性计算是在不可约布里渊区 (相当于六角密堆结构布里渊区的 $1/24$) 的 180 个 k 点进行, 以保证足够的收敛精度. 电荷密度和总能的自洽收敛判据分别是 $10^{-8} e/a.u.$ ³ 和 10^{-8}Ryd . 富氏变换的网格化密度是 $14 \times 14 \times 14$.

* 教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

3 计算结果

我们在图 1 和图 2 中给出了根据实验测定的晶体结构参数^[1,3]的 MgB₂ 的 LDA 能带结构和电子态密度.从能带结构的计算结果不难看出,MgB₂ 基本上是一种具有金属性导电特征的化合物,费米能级附近的电子态具有电子和空穴性特征.价带总宽度约为 12.0eV,主要由 Mg 的(3s,3p)和 B 的(2s,2p)的杂化而形成.总体上看,MgB₂ 的价带联成一片,反映出以 s 和 p 成分为主的占据态的类自由电子特性.穿过费米面的电子态具有复杂的电子与空穴共存的特征,表明其费米面的立体结构是由分别具有电子色散和空穴型色散的部分构成.从输运性质上看,应该是空穴型与电子型传导共存的情形,由此而来的一个结论就是其霍尔(Hall)系数随温度可能呈现出比较复杂的规律.

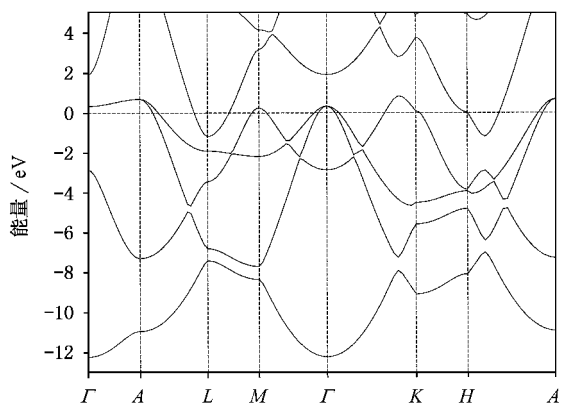


图 1 六角密堆超导体 MgB₂ 的 LDA 能带结构

费米能级处的理论计算态密度为 0.72(states/eV),属于态密度比较低的金属体系.根据巡游铁磁性理论的 Stoner 判据,可以认为不大可能出现导致自旋极化的不稳定性发生,与实际上在 MgB₂ 中到目前为止未能观察到宏观磁有序的事实是吻合的.与具有 A15 结构的 BCS 超导体 Nb₃Sn, V₃Si 等化合物不同的是,MgB₂ 的电子态密度异常之低,而能带结构计算表明 A15 结构的超导体都具有相当高的费米能级处的电子态密度^[6]

4 讨论与结论

根据 BCS 理论,由电子-声子耦合导致的超导转

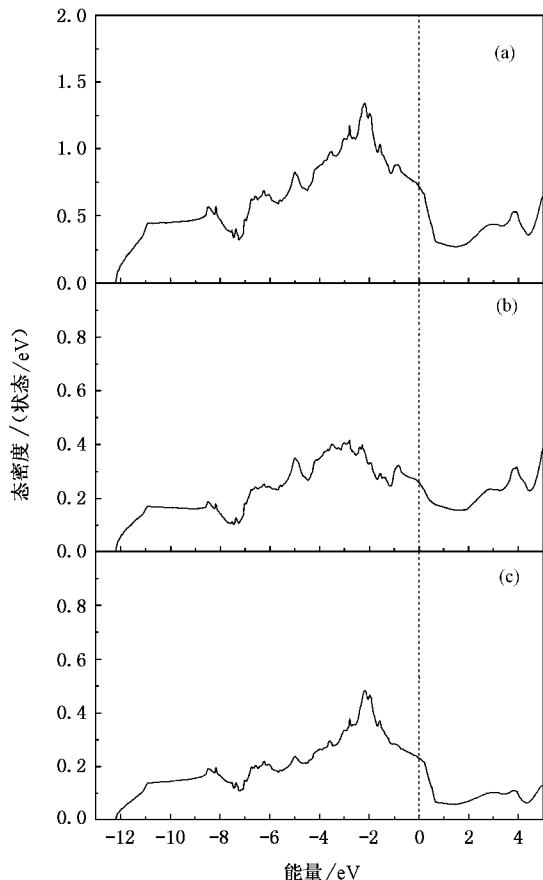


图 2 MgB₂ 的电子态密度及其按照各个组成原子的投影 (a)总态密度 (b)Mg 原子上的分波态密度 (c)B 原子上的分波态密度

变温度 T_c 的计算公式为

$$T_c = 1.13\Theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(E_F)V}\right)$$

其中 Θ_D 为 Debye 温度, $N(E_F)$ 为费米能级处的态密度, V 为有效电子-声子相互作用参量.考虑到 MgB₂ 中的各个组成原子的原子序数都比较小,因而可能有比较高的 Debye 频率,我们取 Θ_D 为较高的典型数值 500K,由此而得出的电子-声子耦合常数

$$\lambda = N(E_F)V = 0.377$$

属于强耦合 BCS 超导体的范围(如强耦合 BCS 超导体 Pb 的 $\lambda = 0.38$).不过仅仅是 λ 落在合理的范围内并不能证明 MgB₂ 就是 BCS 型的超导体,还要考虑到其他因素,如电子-声子之间的耦合强度的影响.根据上述计算,我们可以得出有效电子-声子相互作用 V 约为 0.54eV.我国学者蔡建华等在八十年代左右建立的有关强耦合超导体临界温度的理论^[2]表明,对于 BCS 超导体,可以在电子-声子耦合的框

架下达到 30—40K 的转变温度.至于在各个超导体中临界温度的提高途径,因针对具体的物理体系的电子态结构与声子谱的不同特征采用不同的方法改善声子谱的结构,如弱化或强化的办法.这里有一个有待澄清的物理概念就是在 BCS 中强耦合超导体并不等同于高临界温度超导体.

以上的关于临界温度的估计是基于弱耦合的 BCS 理论,在一般情况下并不能用于强耦合超导体的 T_c 估算.但是我们认为,即使是运用蔡建华等^[2]的强耦合超导理论的 T_c 公式,并不能从根本上改变我们目前得到的定性结论.原因在于,在强耦合超导理论中,我们不仅需要考虑到电子-声子耦合导致超导电子配对的正面效应,还需要计及电子之间相互排斥作用对 T_c 的副作用,即库仑赕势的影响.一般而言,库仑赕势 μ^* 对 T_c 的影响和电子-声子有效吸引作用是相对的.

目前对于 MgB_2 的声子谱是否能够达到使其 T_c 最高的理想结构不是非常明确,但是我们认为由上述 BCS 理论估计得出的有效电子-声子相互作用 V ($\sim 0.54\text{eV}$) 的数值显然过大,由此而来的结论就是 MgB_2 不是 BCS 型的超导体.其超导机制不仅有别于通常的 BCS 超导体,而且有可能与铜氧化物超导体的超导电性的电子之间强关联导致的直接配对机制^[7]也相去甚远.为了给我们的判断提供进一步的证据,我们目前正着手用第一性原理的线性响应理论对 MgB_2 的声子谱函数 $\alpha^2 f(\omega)$ 进行从头计算,有关工作正在进一步整理之中.

感谢浙江大学物理系叶高翔教授,诸葛向彬教授和何军辉副教授对本研究工作的支持和有益的讨论.同时对浙江大学数值模拟与科学计算中心提供的并行计算服务器的免费机时表示谢意.

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* (London) **410** (2001) 63.
- [2] 蔡建华、龚昌德、姚希贤、孙鑫、李正中、吴萱如,量子统计的格林函数理论(科学出版社,北京,1982).
- [3] M. Jones, R. Marsh, *J. Amer. Chem. Soc.* **76** (1954) 2434.

- [4] O. K. Andersen, *Phys. Rev.* **B12** (1975) 3060.
- [5] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- [6] L. F. Mattheiss, *Phys. Rev.* **B12** (1975) 2161.
- [7] 谭明秋、张其瑞,高温超导电性,第六章(张其瑞主编,浙江大学出版社,杭州,1992).

STUDY ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF HIGH- T_c SUPERCONDUCTOR MgB_2 *

TAN MING-QIU TAO XIANG-MING

(*Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

(Received 17 March 2001)

ABSTRACT

We report a first-principles local density approximation band structure calculation on the electronic structure of high- T_c superconductor MgB_2 . It is revealed that the band structure of magnesium diboride is of metallic type with a wide valence band. The density of states of electrons at Fermi energy is only about 0.72 (states/eV). We conclude that the present calculation excludes the possibility of BCS mechanism in MgB_2 .

Keywords : high- T_c superconductor , electronic structure

PACC : 7120 , 7420F , 7470E

* Project Sponsored by the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars , State Education Ministry.